

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06219704 A

(43) Date of publication of application: 09.08.94

(51) Int. Cl      C01B 3/38  
                  B01J 8/06  
                  H01M 8/06

(21) Application number: 05008027

(71) Applicant: TOSHIBA CORP

(22) Date of filing: 21.01.93

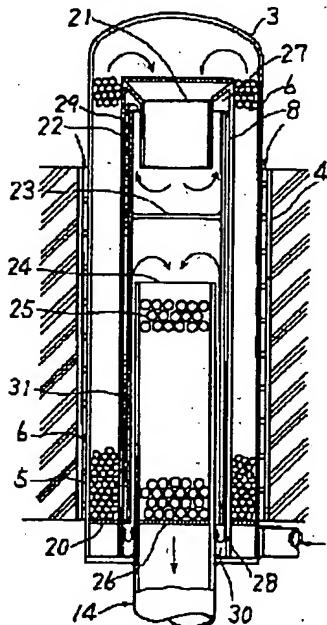
(72) Inventor: OKAMURA OSAO  
                  MATSUMURA KAZUO

(54) REFORMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce CO by equipping the reformer with a regeneration chamber allowing the steam to flow down along the inner wall of an inner tube from the upper end to the lower end so that the refined gas may go up to the intermediate part in the inside thereof and then flow down through the middle part and with a shift reaction catalyst layer at the middle part.

CONSTITUTION: A raw material gas allowed to pass through a reforming catalyst layer 6 set inside a reforming tube 3 is reformed and converted into CO and steam. The resultant CO and steam are collected at the upper end middle part and allowed to flow down through an upper perforated plate. The CO and steam pass through a reducer 21, then strike the bottom plate 23 set at the intermediate part, subsequently go up along the outer periphery of the reducer 21, then turn downward at the upper part 27 of a regeneration chamber and flow down into the regeneration chamber 8. The CO and steam are subsequently allowed to turn at a lower space 30 of the regeneration chamber, go up through an upward passage 31 between an inner tube 29 of the regeneration chamber and an outer tube 24 of the shift catalyst layer and flow down through a high-temperature shift reaction catalyst layer 25 set inside the outer tube 24 of the middle shift catalyst layer. A shift reaction is allowed to take place by the remainder steam so as to generate  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ . A reformed Gas sufficiently enriched with  $\text{H}_2$  is discharged through a refined gas outlet pipe 14 at the lower part.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-219704

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 3/38				
B 01 J 8/06		9041-4G		
H 01 M 8/06	R			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

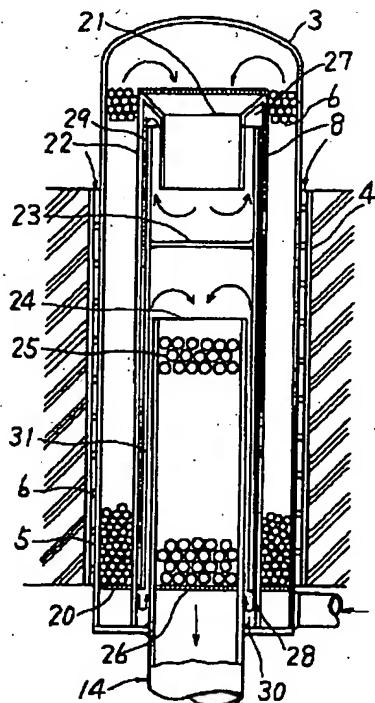
(21)出願番号	特願平5-8027	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成5年(1993)1月21日	(72)発明者	岡村 長生 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 東芝 アイテック株式会社内
		(72)発明者	松村 和男 神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内
		(74)代理人	弁理士 則近 嘉佑

(54)【発明の名称】 改質装置

(57)【要約】

【目的】 改質触媒層から出た改質ガスの温度を下げて、高温シフト反応触媒層としての最適な温度にして、触媒を劣化させず、一酸化炭素を十分に反応させて残量を減少させる改質装置を提供する。

【構成】 再生室を上端から下端まで内管の内壁に沿って流下する空塔の再生室を設け、改質ガスがその内側で再び中間部まで上昇し中心部を流下するようにし、この再上昇あるいは流下する中心部にシフト反応触媒層を設けた構成とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一端が閉じた同心多重管構成の外管外部から加熱し、外管と内管の間に改質触媒層を形成し、この触媒層に一端部側から供給される原料ガスを前記触媒層内を通過させて改質反応させると共に、前記触媒層の他端部側から得られる改質ガスを前記内管内部の再生室を通し、さらに再生室内の一部にシフト反応触媒層を設けて、前記ガスを通過させて外部に取り出す改質装置において、前記再生室を上端から下端まで内管の内壁に沿って流下する空塔の再生室を設け、改質ガスがその内側で再び中間部まで上昇し中心部を流下するようにし、この再上昇あるいは流下する中心部にシフト反応触媒層を設けたことを特徴とする改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水蒸気と炭化水素を混合した原料ガスを触媒反応によって改質し水素を生成する装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば燃料電池発電プラントにおいては、水蒸気と炭化水素とを混合した原料ガスを触媒反応によって分解して水素を生成するコンパクトな改質装置が設けられている。

【0003】この種の改質装置としては、一般に図3に示すような構成が採用されている。図3において、1は内壁面に断熱層2を形成した改質容器で、この改質容器1内には複数本の改質管3が収納され、その各改質管3の外周部にスリーブ管4を同心状に配設してその中に螺旋状流路5が形成されている。また、各改質管3内には触媒層6とセンタープラグ7が設けられ、これらの間に再生室8が形成されている。

【0004】また、改質容器1内の各改質管3の上部に燃焼室9が形成され、この燃焼室9に燃焼空気と燃焼ガスを送り込む燃焼空気入口管10および燃焼ガス入口管11が改質容器1を貫通し、且つ貫通部を密封構造にして設けられている。この場合、燃焼空気入口管10および燃焼ガス入口管11は二重管にして構成され、その燃焼室9側の開口端に共通の燃焼バーナノズル12が設けられている。

【0005】一方、改質容器1の下部側面部を貫通させて原料ガス入口管13、改質ガス出口管14および排ガス出口管15がそれぞれ設けられている。原料ガス入口管13は各改質管3内に目皿16により支持された触媒層6に連通する共通管に接続され、また改質ガス出口管14は各改質管3内の触媒層6とセンタープラグ7との間に再生室8に連通する共通管に接続され、さらに排ガス出口管15は各改質管3とスリーブ管4との間の螺旋流路5に連通する。なお、改質管3は改質容器1の内部に1本のみ設ける場合もあるが、一般的には図3に示すように複数本設けられる。

10

20

30

40

50

【0006】図4は1本の改質管3の内部構成を詳細に示したものである。図4に示すように改質管3は外管33と内管22との間に触媒粒子を充填して触媒層6が形成されている。この触媒層6はその下端部に設けられた下部目皿19により支持されると共に、上部にも目皿20が設けられている。また、内管22の中心線上にはセンタープラグ7が設けられ、内管22との間に再生室8が形成されている。さらに再生室8の下半分には高温シフト反応を促進させる高温シフト反応触媒粒子を充填した触媒層25を設ける。

【0007】このような構成の改質装置において、バーナノズル12へ燃焼ガスと燃焼空気とを送込み、これを燃焼室9で燃焼させると、この燃焼により生じた排ガスは螺旋流路5内を流れ、排ガス出口管15を通して外部に排出される。また、原料ガス入口管13より流入した原料ガスは触媒層6の中を流れて上昇し、上端部で逆向きに方向転換して再生室8を流下し、改質ガス出口管14から流出する。また改質管3の外部では、燃焼室9で燃焼したガスが螺旋状流路5を通って排ガス出口管15に流れる。この燃焼熱により改質管3が加熱される。

【0008】改質管内で原料ガスが改質される過程は以下のようになる。すなわち、原料ガスが原料ガス入口管13から改質管3の下部目皿19を通して触媒層6に流入すると、この原料ガスは触媒層6を上昇する。このとき改質管3の外部から改質に十分な量の熱が加えられ、触媒層6の温度は原料ガスの入口温度約500°Cから出口温度約800°Cに上昇し、原料ガスの改質反応が行なわれる。

【0009】改質反応は原料中のメタンと水蒸気により一酸化炭素と水素が作られる。この反応を行なったガスは上端で反転して上部目皿20を通過して再生室8に入り、高温シフト反応触媒層25に入る。ここでは上記一酸化炭素と上記の改質反応で使われなかった残りの水蒸気によりシフト反応が行なわれて二酸化炭素と水素が生成され、十分水素が増加したガスが流下して下部の改質ガス出口管14から流出する。

【0010】ところで、上記再生室8に入いった改質ガスは、その温度が約800°Cで高温シフト反応触媒層25にそのまま流入する。高温シフト反応触媒は一般化学プラント用の触媒を使用すると400°C～500°Cで使用することになる。

【0011】従がって、図4に示す従来の改質管構造では高温シフト反応触媒層の温度が高すぎて、この触媒の寿命が短くなってしまって短期間にとりかえなければならぬ。また温度が、このように高すぎると化学反応平衡定数が低い値になってしまうため、シフト反応が十分な量行なわれない。そして一酸化炭素が残ったまま流出される。

【0012】燃料電池の改質装置の場合、一酸化炭素はこの改質器から出た後、さらに低温シフト変成器によつて更にシフト反応を行なって減少しているが、高温シフ

ト反応で減少する分と低温シフトで更に減少する分によつて、ようやく燃料電池本体に入いるアノード入口での許容値になる。この許容値以上の一酸化炭素が本体に入いると電池本体に使用されている白金触媒を被毒する。これにより電池本体の寿命を短かくしてしまう。

【0013】図4に示す従来の改質装置では高温シフト反応触媒層での温度が高すぎて十分なシフト反応が行なわれず、一酸化炭素が残って、燃料電池本体の入口で許容値に減少させることができるという問題があることがわかった。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】このように改質触媒層から出た改質ガスが内側の再生室に入り、再生室に設けた高温シフト反応触媒層に入ると、シフト反応触媒としては許容限度の温度を越えた高温で使用することになるため触媒を早く劣化させ寿命を短かくしてしまう上に、高温すぎるために化学反応平衡定数が低い値になり、十分な量の反応が行なわれないので、一酸化炭素が許容量以上に残ったままで流出するという問題が生ずる。

【0015】そこで本発明は、改質触媒層から出た改質ガスの温度を下げて、高温シフト反応触媒層としての最適な温度にして、触媒を劣化させず、一酸化炭素を十分に反応させて残量を減少させる改質装置を提供することを目的とする。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するため、一端が閉じた同心多重管構成の外管外部から加熱し、外管と内管の間に改質触媒層を形成し、この触媒層に一端部側から供給される原料ガスを前記触媒層内を通過させて改質反応させると共に、前記触媒層の他端部側から得られる改質ガスを前記内管内部の再生室を通して、さらに再生室内の一部にシフト反応触媒層を設けて、前記ガスを通過させて外部に取り出す改質装置において、前記再生室を上端から下端まで内管の内壁に沿つて流下する空塔の再生室を設け、改質ガスがその内側で再び中間部まで上昇し中心部を流下するようにし、この再上昇あるいは流下する中心部にシフト反応触媒層を設けた構成とする。

#### 【0017】

【作用】このような構成の改質装置にあっては改質触媒層から出した改質ガスが触媒層内壁に沿つて比較的速い流速で流下し触媒層内壁と熱交換するので、下端まで流下すると可なり温度が低下する。そして、この内側で再上昇させ、中心部にはいって流下する部分に高温シフト反応触媒層を設けることにより高温シフト反応触媒層に入いる入口温度は可なり低下させることができる。

#### 【0018】

【実施例】本発明の実施例を図1および図2に示す。以下これらの詳細について説明する。

【0019】図1は本発明による改質装置の第1の実施例における改質管の構成を示す。従来技術を示す図3および図4の改質管3の内部構成を変えたもので、同一の部分には同一記号を付してある。改質管3の内側に改質触媒層6を設けて、ここを通過したガスが上端部で中央に集まり上部目皿20を通して流下する。レジューサ21を通って中間部に設けた底板23に当りレジューサ21の外側にまわって上昇し、再生室上部27にてまた下降流に反転して再生室8を流下する。再生室内管29は上下に円周上等配に設けたスペーサ28により改質触媒層の内管22と等間隔に保たれている。再生室下部の空間30で再び反転して前記再生室内管29とシフト触媒層外管24との間の上昇流路31を上昇して中央のシフト触媒層外管24の内部に設けたシフト反応触媒層25を流下して下部の改質ガス出口管14から流出する。

【0020】図2の実施例は、再生室下端30から上昇する内側流路31に高温シフト反応触媒層25を設けて中央の流出管14は空塔で流出する構成である。図2の実施例は高温シフト反応触媒層が上昇流であるのに対して図1の実施例は下降となるので、この触媒層内のガスの流速が相当大きな値になった場合には触媒粒子の流動現象が考えられる場合には図1の実施例の方が有利である。

#### 【0021】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、改質触媒層内側に空塔再生室を設けることにより、再生室下端ではガスの温度が470°C～550°Cになり、高温シフト反応触媒層に入いる温度は最適温度となる。

【0022】そのため、シフト反応触媒層は正常な状態で使用することになり、触媒の寿命を延ばすことができると共に、シフト反応によって減少する一酸化炭素の量も十分減少させることができて、燃料電池本体に入いる一酸化炭素量も許容値以下にすることが可能となる。そして改質装置の内管の内側の空間は有効利用ができるこになり、信頼性の高い効率のよい改質装置を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例における改質管を示す構成図

【図2】本発明の第2の実施例における改質管を示す構成図

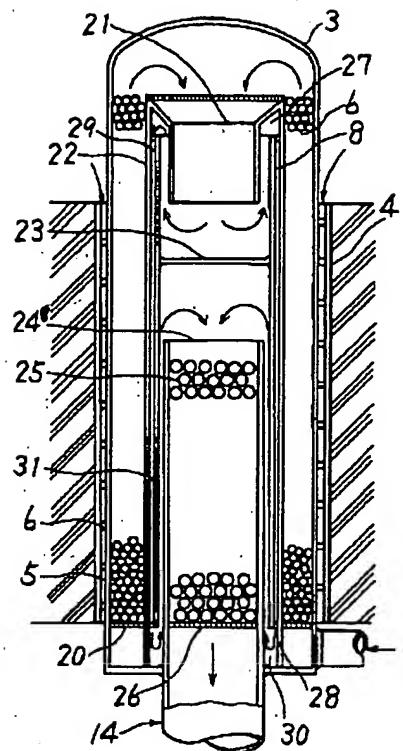
【図3】従来の一般的な改質装置の構成を示す断面図

【図4】同装置に使用される従来の改質管の構成図

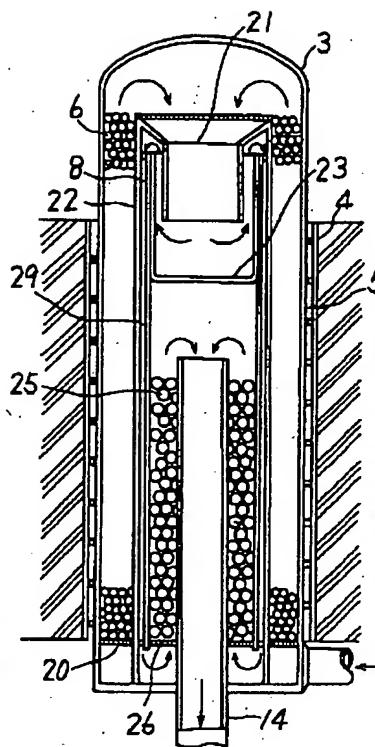
#### 【符号の説明】

3…改質管、4…スリーブ管、5…螺旋状流路、6…改質触媒層、8…再生室、13…原料ガス入口管、14…改質ガス出口管、15…排ガス出口管、19…下部目皿、20…上部目皿、21…レジューサ、22…改質触媒層内管、23…底板、24…シフト触媒層外管、25…高温シフト触媒層、26…下部目皿、27…再生室上部、28…スペーサ、29…再生室内管、30…再生室下端、31…内側流路、33…外管

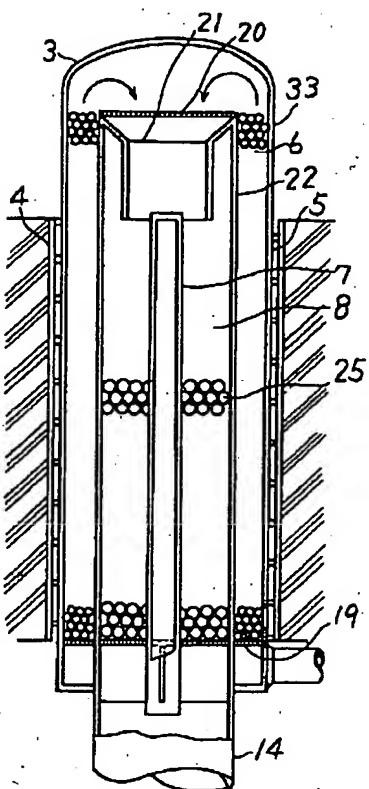
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

